

30.10.03

10/527689

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月13日
Date of Application:

出願番号 特願2002-267824
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-267824]

出願人 独立行政法人物質・材料研究機構
Applicant(s):

RECEIVED

19 DEC 2003

WIPO

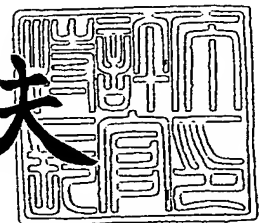
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3101133

【書類名】 特許願

【整理番号】 02-MS-55

【提出日】 平成14年 9月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 31/36

【発明の名称】 配向性炭化ケイ素焼結体とその製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号
独立行政法人物質・材料研究機
構内

【氏名】 鈴木 達

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号
独立行
政法人物質・材料研究機構内

【氏名】 目 義雄

【特許出願人】

【識別番号】 301023238

【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構

【代表者】 岸 輝雄

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【その他】 国の委託に係る研究の成果に係る出願

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 配向性炭化ケイ素焼結体とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 配向制御された α 型炭化ケイ素の焼結体であることを特徴とする配向性炭化ケイ素焼結体。

【請求項 2】 磁場の印加により配向制御された α 型炭化ケイ素の焼結体であることを特徴とする請求項 1 の配向性炭化ケイ素。

【請求項 3】 α 型炭化ケイ素粒子と溶媒を混合して α 型炭化ケイ素スラリーを調整し、このスラリーを 1 T 以上の磁場中で固化成形し、焼結することを特徴とする配向性炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項 4】 α 型炭化ケイ素粒子の形状が、球状であることを特徴とする請求項 3 記載の配向性炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、配向性炭化ケイ素焼結体とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、結晶配向が制御された組織を有する新しい配向性炭化ケイ素焼結体とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】

炭化ケイ素は、高熱伝導性および耐熱性を有し、また強度、硬度および耐磨耗性を兼ね揃えた材料であり、耐火物、研磨材、冶金用材料等として広く使用されている。たとえば、原子炉粒子燃料用被覆材や、ごみ焼却炉の内張り材等の特殊な用途にも使用されている。

【0003】

そして、金属や他の非酸化物系セラミックスに比べて酸化等の化学的侵食に耐え得るため、高温構造物材料として、各種ろつば、窯炉焼成用部品、メカニカルシール、熱交換器伝熱管等にも使用されている。

【0004】

また、電磁気的特性からは、発熱体などとして使用され、さらにはバンドギャップが大きいことから高温での半導体としてその利用が注目され、研究開発が進められている。

【0005】

このように多岐にわたる分野で利用されている炭化ケイ素に関し、近年になって、ベリリアを添加した炭化ケイ素焼結体が電気絶縁性を示すことが見出され、従来知られていた高熱伝導性とこの電気絶縁性を併せ持つ炭化ケイ素が得られるようになった。この高熱伝導絶縁性ベリリア添加炭化ケイ素は、炭化ケイ素の熱膨張係数がシリコンに近く、シリコン半導体チップを直接マウントすることが可能となるため、放電性と電気絶縁性が同時に要求されるLSIやレーザーダイオードの放熱基板等として既に使用されている。

【0006】

一方で、炭化ケイ素を含むセラミックスは、一般に、その微構造を制御することで、靱性、強度等の特性を向上させることが可能であり、セラミックスの結晶方向をある一定方向に配向させることで、特性に異方性を持たせたり、あるいは特性を改善する研究開発が盛んに行われてきている。

【0007】

たとえば、炭化ケイ素に関しては、特開平9-175870号公報に、反応焼結により炭化ケイ素の合成を行なう際に、ゾーン焼結を導入することにより、配向性があり強度と靱性に優れた炭化ケイ素が得られることが開示されている。しかしながら、この方法では、遊離Siが含まれてしまうため、得られる炭化ケイ素の高温強度が低下するという問題があった。また、特開平11-79845号公報には、炭化ケイ素粉末、焼結助剤、炭化ケイ素柱状粒子からなる混練物を、押出成形、テープ成形等のせん断力を加える成形法により成形して成形体中の柱状粒子を一方向に配向させ、さらに焼成時に柱状粒子を種結晶として粒成長させて配向させることにより、配向した柱状組織を有する炭化ケイ素材料を製造する方法が開示されている。しかしながら、この方法では、混練物にせん断力を加える成形法のために得られる炭化ケイ素の形状が限定され、配向方向も任意に設定することができないという欠点があった。さらに、Michael D. Sacksらは、J. A

m. Ceram. Soc., 79[6]1611(1996)において、平板状炭化ケイ素を含む炭化ケイ素スラリーを鑄込み成形して得た成形体を焼結することにより、配向性のある炭化ケイ素が得られることを報告している。しかしながら、この方法においても、炭化ケイ素は鑄込み成形方向という特定方向のみに配向するので、配向方向が限定されてしまうという問題は残されたままであった。また、球状の粒子のみを用いた配向制御は従来の方法では行うことができなかった。

【0008】

そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、結晶配向が制御された組織を有する新しい配向性炭化ケイ素焼結体とその製造方法を提供することを課題としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】

そこで、この出願の発明は、まず第1には、配向制御された α 型炭化ケイ素の焼結体であることを特徴とする配向性炭化ケイ素を提供する。

【0010】

そして、第2には、この出願の発明は、磁場の印加により配向制御された α 型炭化ケイ素の焼結体であることを特徴とする上記の配向性炭化ケイ素焼結体を提供する。

【0011】

また、この出願の発明は、第3には、 α 型炭化ケイ素粒子と溶媒を混合して α 型炭化ケイ素スラリーを調整し、このスラリーを1 T以上の磁場中で固化成形し、焼結することを特徴とする配向性炭化ケイ素焼結体の製造方法を提供し、第4には、その α 型炭化ケイ素粒子の形状が、球状であることを特徴とする配向性炭化ケイ素焼結体の製造方法を提供する。

【0012】

この出願の発明者らは、アルミナ、チタニア、酸化亜鉛等の酸化物系の非強磁性セラミックスの製造に際し、強磁場を印加することにより、結晶配向させることができること（特願2001-144049）を既に見出している。そして、この出願の発明においては、磁化率が非常に小さいために従来はその磁気異方性

は無視できるものとして扱われてきた α -炭化ケイ素に着目し、酸化物系の非強磁性体のみに限定されず、強磁場による炭化ケイ素の配向制御が可能であることを見出し、この出願の発明に至ったものである。

【0013】

同じ α 型炭化ケイ素でも非常に多くの多形（2H、4H、6H、15Rなど）が存在し、その様子も単純でなく複数の多形が混在することが多く、焼結中に変態もするので配向制御が難しいとの従来の知見からすれば、この出願の発明は全く想定できないものであり、予期できなかったものである。

【0014】

【発明の実施の形態】

この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について詳しく説明する。

【0015】

まず、この出願の発明が提供する配向性炭化ケイ素の製造方法は、 α 型炭化ケイ素粒子と溶媒を混合して α 型炭化ケイ素スラリーを調整し、このスラリーを1T以上の磁場中で固化成形し、焼結することを特徴としている。

【0016】

原料としての α 型炭化ケイ素は、結晶構造が六方晶系であって、非常に小さいが磁気異方性を有する材料である。この α 型炭化ケイ素粒子としては、大きさが1 μ m以下程度のものを用いることが好ましい。 α 型炭化ケイ素粒子として平板状のものを用いることも可能ではあるが、この出願の発明においては板状結晶を粒成長の種として用いる必要がなく、また、等軸粒からなる微細組織の炭化ケイ素を得る場合には、球状のものを用いることが好ましい。もちろん、ここでいう球状とは厳密な意味での球ではなく、板状のものに比べて全体として球とみることが出来る形状を意味し、微視的にはやや角張っているものであってもよい。

【0017】

溶媒としては、水あるいは非水系のエタノール等のアルコール、エーテル等の有機溶媒、あるいはこれらの混合溶媒等を用いることができる。

【0018】

以上の α 型炭化ケイ素粒子と溶媒を混合してスラリーを調整する。このスラリーの濃度や電解質の濃度については、 α 型炭化ケイ素粒子の粒径や溶媒の種類、次工程の成形の手法等を考慮して定めることができる。また、このスラリーには、各種の焼結助剤等を添加することができる。この場合のスラリーpHについては、pH9以上を一般的な目安とすることができる。たとえば水性スラリーとしてpH9～12程度の範囲である。

【0019】

次いで、このスラリーを、磁場中で固化成形する。磁場は、磁気異方性の小さい α 型炭化ケイ素を配向させるためにある程度の強度を必要とする。強磁場は、近年の超伝導マグネットの発達により、液体ヘリウムを使用せずに比較的簡単に得ることができ、非磁性物質であっても外界から及ぼされる無視できないエネルギーとして磁場が作用することになる。このような磁場の目安としては1T以上、より好ましくは5T以上、たとえば10T程度することが望ましい。また、磁場の印加方向については、任意の方向を選択することができる。成形の方向や形状に限定されることなく、磁場の印加方法に対応した配向方向とすることができる。

【0020】

また、成形には各種の手法を利用することができる。たとえば、スリップキャスト、ゲルキャスト、プレッシャーフィльтраクション、テープキャスト、電気泳動堆積等のコロイドプロセスが好適な手法として例示される。

【0021】

そして、得られた成形体を焼結することで、配向性炭化ケイ素を得ることができる。この焼結は、所望の配向性炭化ケイ素の形状や組織等に応じて様々な焼結方法や焼結条件を考慮することができる。焼結助剤を使用することもできる。たとえば、焼結の条件としては、焼結助剤により異なるが不活性ガス雰囲気中、1800～2300℃の温度範囲で、1～3時間程度とすることが例示される。この焼結により、組織の緻密化と粒成長過程での配向が促進されることになる。

【0022】

このようにして得られるこの出願の発明の配向性炭化ケイ素は、 α 型炭化ケイ

素が任意の方向に配向制御されており、強度と靱性が同時に高められ、また熱伝導度が大幅に向上されることになる。また、等軸粒からなる微細組織のものとすることもできるので、強度や靱性がより高められ、これらの特性の方向依存性を少なくすることができる。さらには、特定方向への粒成長が抑制されているので、高温でも安定した特性を得ることができる。

【0023】

以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0024】

【実施例】

(実施例)

平均粒径 $0.55\ \mu\text{m}$ の α -炭化ケイ素粉末 100 重量部に、焼結助剤として平均粒径 $0.15\ \mu\text{m}$ のアルミナを 4.5 重量部の割合で混合し、固相濃度 30 vol% となるように秤量して pH 10 に調整した水溶液中に分散させてスラリーを作製した。このとき、弱く凝集した粒子を再分散させるために、スターラーで分散させながら超音波攪拌した。このスラリーを多孔質の型内に流し込み、溶液を吸収させて高密度に成形する操作（スリップキャスト）を、10 T の磁場中で行った。図 1 に示したように、磁場印加方向とスリップキャスト方向とを平衡にした。この成形体をアルゴン雰囲気中で、 1950°C で 2 時間加熱して、配向性炭化ケイ素焼結体を得た。図 2 は、得られた配向性炭化ケイ素焼結体の X 線回折測定結果を示したものである。

【0025】

図 2 から、磁場印加方向に垂直な面（T）に 2 H の（200）面、6 H の（102）面が、平行な面（S）に（100）面がきれいに配向した配向性炭化ケイ素焼結体を得られたことが確認された。

(比較例)

実施例と同様に調整したスラリーを、磁場を印加せずにスリップキャストを行ない、成形体を作製した。この成形体をアルゴン雰囲気中で、 1950°C で 2 時間加熱して、炭化ケイ素焼結体を得た。得られた炭化ケイ素焼結体の X 線回折測

定結果を図3に示した。

【0026】

図3から、磁場印加方向に垂直な面(T)、平行な面(S)ともに同様の回折線が見られ、得られた焼結体において炭化ケイ素は配向していないことが確認された。

【0027】

もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0028】

【発明の効果】

以上詳しく説明した通り、この発明によって、任意の方向に結晶配向し、かつ等軸粒からなる微細組織を有する新しい配向性炭化ケイ素焼結体とその製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例における磁場印加方向とスリップキャスト方向を示した図である。

【図2】

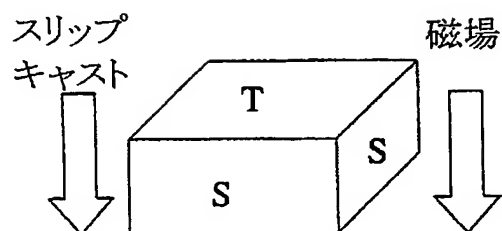
実施例で得られた配向性炭化ケイ素焼結体のX線回折測定結果を例示した図である。

【図3】

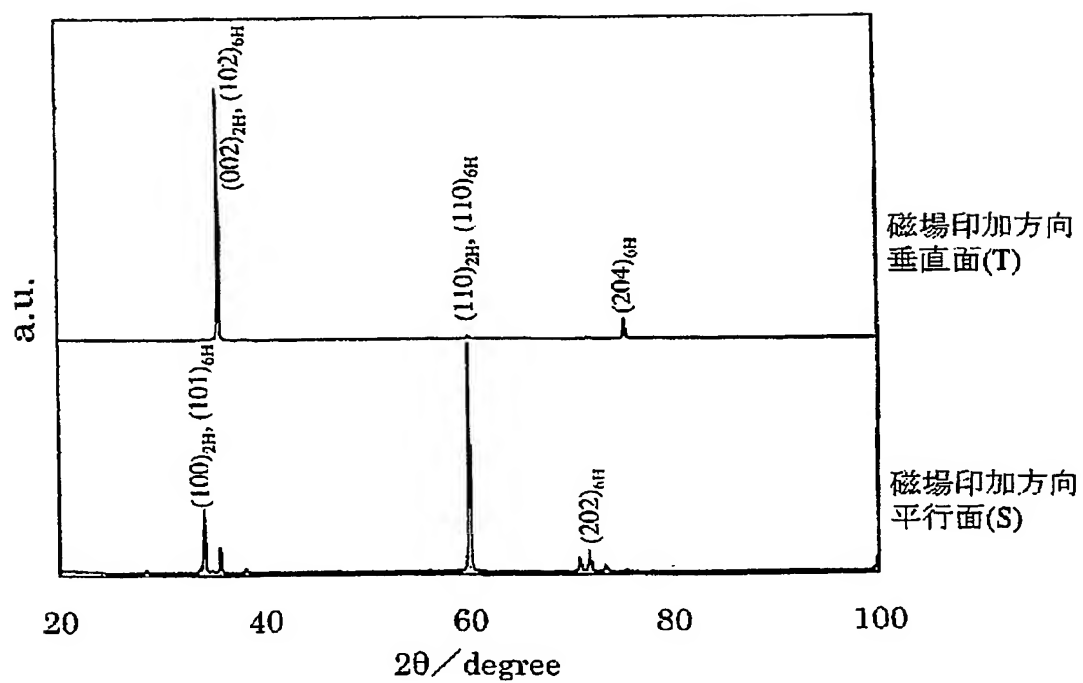
比較例における磁場印加方向とスリップキャスト方向、および得られた配向性炭化ケイ素焼結体のX線回折測定結果を例示した図である。

【書類名】 図面

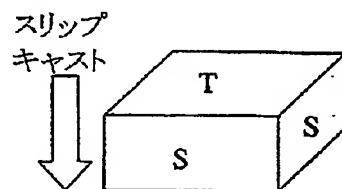
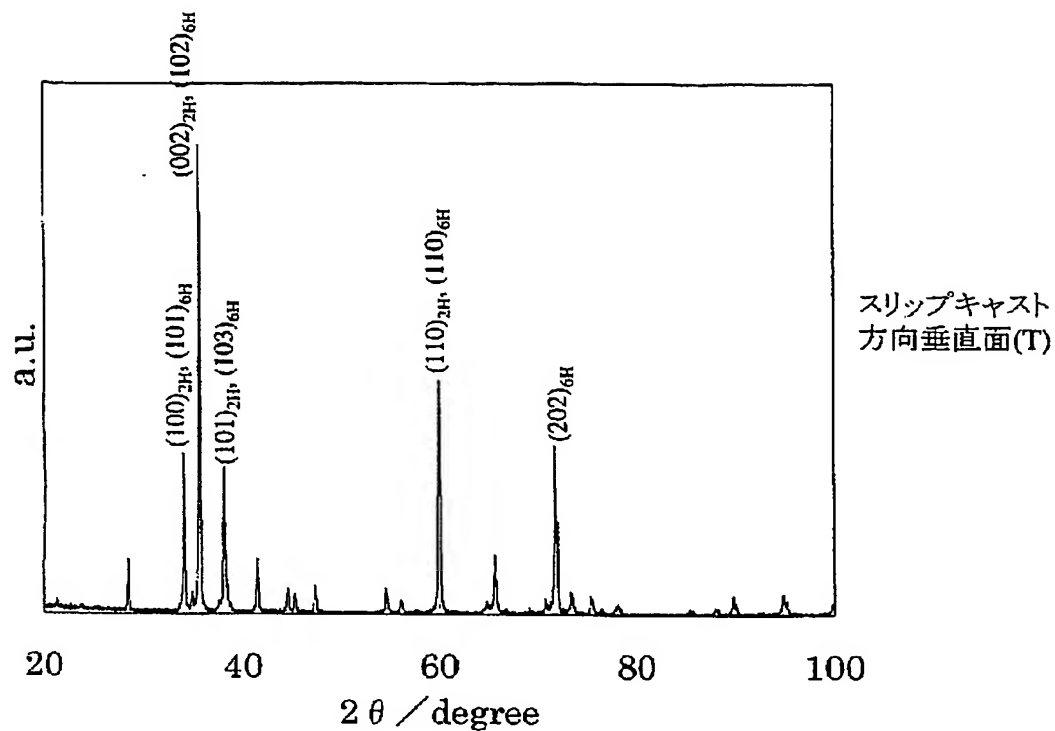
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 任意の方向に結晶配向が制御された新しい配向性炭化ケイ素焼結体とその製造方法を提供する。

【解決手段】 α 型炭化ケイ素粒子と溶媒を混合して α 型炭化ケイ素スラリーを調整し、このスラリーを 1 T 以上の磁場中で固化成形し、焼結することで、 α 型炭化ケイ素が任意の方向に配向されている配向性炭化ケイ素焼結体とする。

【選択図】 図 2

特願 2002-267824

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[301023238]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

氏 名

独立行政法人物質・材料研究機構